

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-100335

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/86	Z A B			
F 0 1 N 3/24	Z A B A			
			B 0 1 D 53/ 36	1 0 1 B
				Z A B
			審査請求	未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-267803

(22) 出願日 平成5年(1993)10月1日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 加藤 浩

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 大石 庸之

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地日本石油株式会社中央技術研究所内

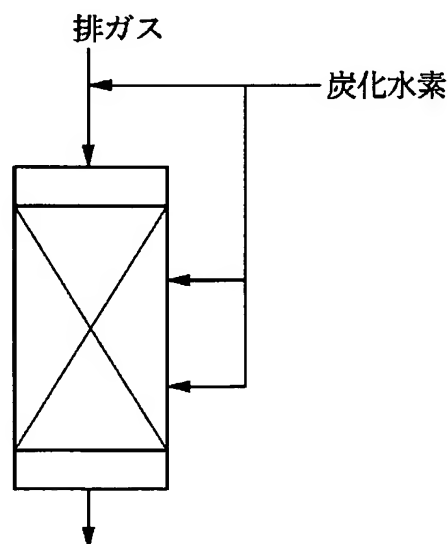
(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57) 【要約】

【目的】 灯油、軽油を燃料とする燃焼器および内燃機関より排出する酸素を含有する燃焼排ガスから NO_x を効率的に除去する方法を提供する。

【構成】 酸素を含有する燃焼排ガスを炭化水素を還元剤として、触媒の存在下で、窒素酸化物を除去する方法において、触媒層が一段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層の少なくとも一個所に分割して導入するか、あるいは触媒層が多段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層間の少なくとも一個所に分割して導入することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を含有する燃焼排ガスを炭化水素を還元剤として、触媒の存在下で、窒素酸化物を除去する方法において、触媒層が一段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層の少なくとも一個所に分割して導入するか、あるいは触媒層が多段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層間の少なくとも一個所に分割して導入することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は灯油、軽油を燃料とする燃焼器および内燃機関より排出する酸素を含有する燃焼排ガスから窒素酸化物（ NO_x という）を効率的に除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 種々の燃料を燃焼する際に排出される大気汚染物質の除去は、環境上重要であり、また社会的な課題である。大気汚染物質の中で、固定発生源である工場や移動発生源である自動車から排出されるガスに含まれる窒素酸化物（ NO_x ）は光化学スモッグの原因とされ、人体に有害なガスであり、その除去は現在の緊急課題である。

【0003】 排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）除去は、これまでも幾つかの方法が考えられ実施されている。例えば接触還元法と呼ばれる方法は、アンモニア等の還元剤を用い触媒上で NO_x を N_2 と H_2O にして除去する方法である。しかしながら、還元剤を利用するため、その回収や漏れの対策が必要であり、規模が大きな固定発生源については有効であるものの、自動車のような移動発生源には適さない。

【0004】 一方、排気ガスが還元性ガスであるガソリンエンジンの排ガス浄化には、いわゆる三元触媒が一般に使用されている。しかしながら、この触媒は、酸素共存下では活性がなく、多量の酸素を含むディーゼルエンジンや希薄燃焼方式のガソリンエンジンの排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を有効に除去することはできない。

【0005】 前記の問題に対していくつかの触媒が提案されている。例えば特開昭60-125250号公報では銅を含む特異なゼオライトが、酸素を含む雰囲気下での NO_x の分解に効果があることが開示されている。また銅を含むペロプスカイトが有効であることも、CHEMISTRY LETTER誌の1988年の1797-1800頁に記載されている。これらは酸素を含む排ガスからでも NO_x を除去できるといわれているが、その効果は明確でなく、酸素共存下では活性が著しく低いとの報告もある。

【0006】 そこで、アンモニア等の取扱いの難しい還元剤を用いずに炭化水素類を存在させることで酸素共存ガス中の NO_x を除去する方法が試みられている。例

えば、特開平3-94817号公報、特開平2-265649号公報、特開平2-233124号公報、特開平2-122830号公報、特開平2-122831号公報、EP217045、DE3642018、DE3735151、EP286967等が提案されている。

【0007】 しかしながら、還元剤となる炭化水素類は酸素が存在すると燃焼除去され易いため、還元剤として NO_x 除去に有効に利用されないという課題があった。

【0008】

10 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これらの課題を解消し、灯油、軽油を燃料とする燃焼器および内燃機関より排出する酸素を含有する燃焼排ガスから NO_x を効率的に除去する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前述の課題を解決するため鋭意研究した結果、炭化水素の添加方法を改良することで、酸素を含有する燃焼排ガスから NO_x を効率的に除去できることを見出し、この知見により本発明を完成させるに至った。

20 【0010】 すなわち本発明は、酸素を含有する燃焼排ガスを炭化水素を還元剤として、触媒の存在下で、窒素酸化物を除去する方法において、触媒層が一段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層の少なくとも一個所に分割して導入するか、あるいは触媒層が多段の場合には、炭化水素を触媒層の上流および触媒層間の少なくとも一個所に分割して導入することを特徴とする窒素酸化物の除去方法に関する。

30 【0011】 本発明で用いる触媒とは、酸素および炭化水素類共存下で NO_x を除去できるものである。例えば、Y型ゼオライト、L型ゼオライト、A型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト等のゼオライト触媒に、Cu、Zn、V、Fe、CoまたはNiからなる群から選択された金属の1種または2種以上を担持した触媒。ゼオライトにCuとFe、Co、Ni、V、Mn、W、Mo、Cr、Ti、Nb、Zn、Agまたはアルカリ金属、アルカリ金属土類金属からなる群から選択された元素の1種以上を担持した触媒。ゼオライトにアルカリ土類金属の1種以上を担持した触媒。Si、Al、Ti、Zr、Zn、Mg、Yから選ばれた1種または2種以上の元素からなる酸化物または複合酸化物触媒、プロトン型ゼオライト等の固体酸素触媒、またはこれらにCo、Fe、V、Ni、Pt、Ir、Rh、Pd、硫酸根等を担持した触媒。ペロプスカイト型複合酸化物触媒。銅シェブレル相触媒、VIII族元素、希土類元素、Cr、Ga、Cu、Mn、V、Nb、Ab、B等から選ばれた1種または2種以上を含有する結晶性非アルミノシリケート、ALPO、SAPO類、およびこれらに金属を担持した触媒等である。

50 【0012】 前記触媒を使用する際、これらをモノリス

担体に成型する、またはコーゼライト等のモノリス担体にコーティングしたものを用いてもよい。

【0013】本発明で用いる炭化水素類としては、ガス状または液状の炭化水素類であり、好ましくは反応条件下で気体になる液状の炭化水素類であるが、特に限定されるものではない。例えばオレフィン類、パラフィン類、芳香族類、環状化合物あるいはこれらの化合物を含有する炭化水素類が挙げられる。特に、燃料として使用される炭化水素留分は好ましく利用できる。例えば、ガソリン、軽油、灯油等は燃料と同一のものを還元剤として利用できる。炭化水素類の添加量は、燃焼排ガスに対して10~10000ppm、好ましくは20~5000ppmである。添加量が10ppm未満だと効果はなく、10000ppmを超えると触媒に対して好ましくない影響がでる。

【0014】また、本発明でいう酸素を含有する燃焼排ガスとは、酸素を少なくとも0.5%含有する排ガスのことであり、通常の内燃機関やボイラー等から排出されるものである。本発明はとりわけディーゼルエンジン排ガスのように、酸素を大量に含有する排ガスに対し有効である。

【0015】本発明による最適処理温度は、用いる触媒により若干異なるが、200℃~700℃の範囲、好ましくは230℃~600℃である。温度が200℃より低いと窒素酸化物(NO_x)の除去ができず、また700℃より高いと触媒が失活してしまうことがある。本発明において触媒と処理ガスの接触時間は限定されるものではない。

【0016】本発明の炭化水素の導入について、図1に示すように、触媒層が一段の場合には、一定量の炭化水素を触媒層の上流および触媒層の側面の少なくとも一個所に分割して導入することができる。また、図2に示すように、触媒層が多段の場合には、一定量の炭化水素を触媒層の上流および触媒層間の少なくとも一個所に分割して導入することができる。炭化水素を多段触媒層に導入する場合には、その導入箇所数は特に限定しない。しかしながら、導入箇所を多くすると装置が複雑になることから、好ましくは2~5段に分割し、触媒層の上流および触媒層間に分配して導入することができる。

【0017】本発明においては、触媒層の各個所に導入する炭化水素の添加割合は特に限定されないが、好ましくは一定量の炭化水素を導入個所に等量ずつに分割して導入する。

【0018】ガス状の炭化水素は、そのままラインにより導入できる。一方、灯油および軽油等の液状の炭化水素を導入する場合、ノズル等により噴霧する、または気化器等で気化させることにより導入する。液状炭化水素の導入に当たっては、排ガスまたは空気等をキャリアガスとして用いてもよく、このとき導入ライン等を加熱、

または冷却することにより所定温度とすることもある。

【0019】燃焼排ガスを触媒層に導入する際、熱交換器、またはヒーター等により燃焼排ガスを所定温度に冷却、加熱した後に導入してもよい。内燃機関、ボイラー等の燃焼排ガスを発生する装置の始動直後、すなわち燃焼排ガスの温度が低く、触媒層が作動温度になっていない場合、触媒層を外部ヒーターにより加熱することもできる。

【0020】燃焼排ガス中の NO_x 濃度が変化する場合、触媒を排ガス煙道と並列させ、 NO_x 濃度が高く、除去が必要な時のみ排ガス流路を切替え、排ガス処理装置を作動させることもできる。また触媒が劣化する環境が一時的に生じる場合、上記と同様に排ガス流路を切替えることもできる。

【0021】

【実施例】次に、実施例等によって本発明をさらに詳しく述べる。

【0022】実施例1

〔銅担持ZSM-5ゼオライト触媒の調製〕ZSM-5ゼオライトを懸濁させた所定濃度の硝酸銅水溶液に、攪拌しながら1%アンモニア水溶液を滴下し、pHを7.5に調節した。得られた青白色の沈殿を減圧乾燥した後、成型後粉碎した。

【0023】〔 NO_x 除去反応〕内径約15mmの石英製反応管にCu/ZSM-5触媒(銅担持量8wt%)2gを0.5gずつ4段に分割し充填した。所定の前処理を行った後350℃でヘリウム中に一酸化窒素(NO)、酸素を混入した模擬ガスを通過させた。またヘリウムで希釈したプロピレンを触媒層上部および分割した触媒層の間に導入した。触媒層でのガス流速は全体で500ml/min、ガス組成は一酸化窒素(NO)1000ppm、酸素10%、プロピレン1000ppmとした。なお、プロピレンは250ppmずつ、触媒層の上流および分割した触媒層の間に導入した。反応管を通過させた結果、一酸化窒素(NO)の75%が除去され、窒素(N_2)として検出された。

【0024】比較例1

予めプロピレンと排ガス模擬ガスを混合したガスを触媒層に導入した。ガス流速、ガス組成は実施例1と同様にした。一酸化窒素(NO)の53%が除去され、窒素(N_2)として検出された。

【0025】比較例1と比較して、プロピレンを触媒層中に多段に分配し導入した実施例1の方法の優位性は明らかである。

【0026】実施例2

〔ハニカム触媒の調製〕ZSM-5をハニカム担体にウオッシュコートしたものを、所定濃度の硝酸銅溶液に一昼夜浸し、銅を担持した。

【0027】〔 NO_x 除去反応〕ディーゼルエンジンの排ガスを、成型触媒を3段に分割し充填した図3に示さ

れる脱硝装置に導いた。一方、窒素で希釈したプロピレン、灯油および軽油を触媒層の上流および分割した触媒層の間に3段で、200ppmずつ導入し、全体で600ppmとなるように添加した。脱硝率は化学発光式NO_xメータにより、反応前後のNO_x濃度により算出した。このとき触媒層全体でのGHSVは5000h⁻¹、排ガス組成はNO_x600ppm、CO900ppm、SO_x300ppm、CO₂6%、O₂11%、H₂O6%であった。得られた結果を表1に示す。

*

炭化水素類	脱 硝 率 (%)	
実施例・比較例	実施例2	比較例2
プロピレン	55	35
灯 油	85	65
軽 油	85	65

【0030】表1に示されるように、比較例2と比較してプロピレン、灯油および軽油を触媒層中へ多段に分配し導入した実施例2の方法の優位性は明らかである。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、炭化水素類を多段で導入することに、通常的一段で導入することと比べ、窒素酸化物(NO_x)を効率的に除去することができた。

【図面の簡単な説明】

*【0028】比較例2

実施例2と同様の組成を有するディーゼルエンジンの排ガスに、窒素で希釈したプロピレン、灯油および軽油を図4に示される脱硝装置における触媒層上流に600ppm導入し、GHSV5000h⁻¹で反応した。得られた結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

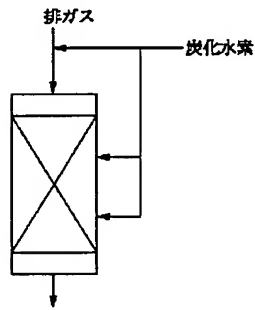
【図1】 本発明の窒素酸化物の除去方法の一例を示す図。

【図2】 本発明の窒素酸化物の除去方法の他の例を示す図。

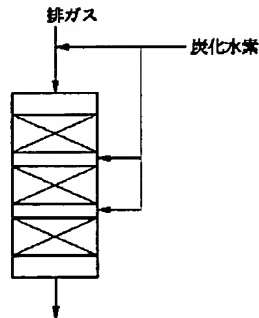
【図3】 実施例2における窒素酸化物の除去方法を示す図。

【図4】 比較例2における窒素酸化物の除去方法を示す図。

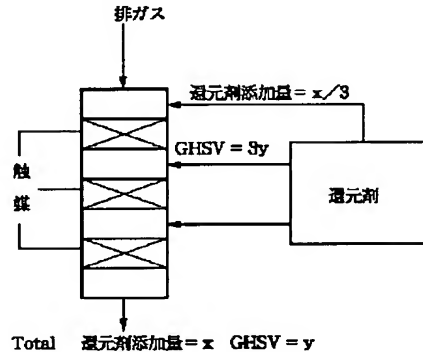
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

